

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 803 843

(21) N° d'enregistrement national : 01 00666

(51) Int Cl⁷ : C 03 C 17/23

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 18.01.01.

(30) Priorité : 19.01.00 JP 00010562; 10.11.00 JP
00243853.

(43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 20.07.01 Bulletin 01/29.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : NIPPON SHEET GLASS CO LTD —
JP.

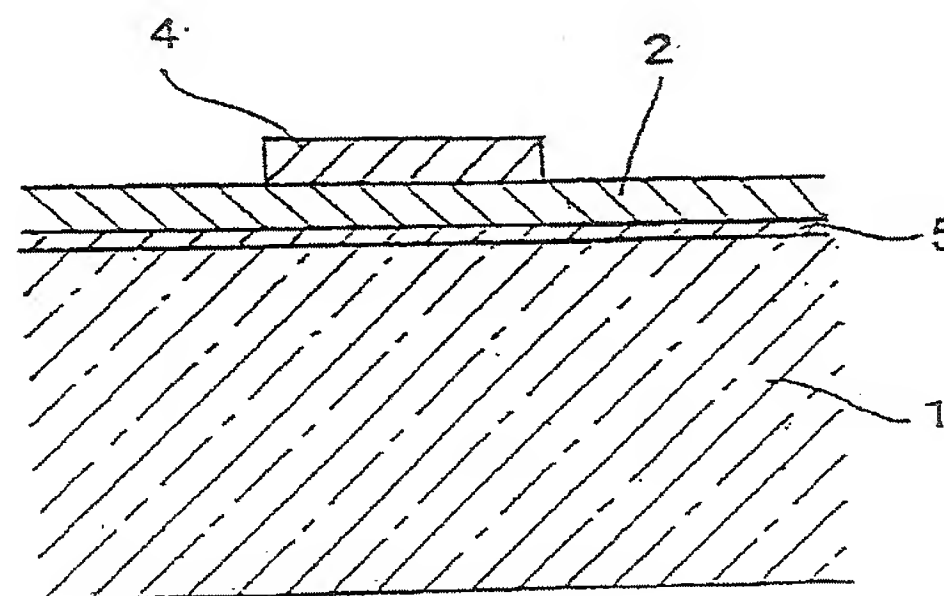
(72) Inventeur(s) : GODA TAKUJI, NAKAMURA MAKI et
MIZUNO TOSHIAKI.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : BREVALEX.

(54) ARTICLE EN VERRE ET SUBSTRAT EN VERRE POUR UN ECRAN.

(57) Un article en verre ne présentant aucun problème de coloration grâce à son excellente efficacité à empêcher la diffusion des ions métalliques et un substrat en verre pour un écran de haute qualité sont fournis. L'article en verre comprend un substrat en verre contenant un alcali (1) et un film barrière (2) formé sur une surface du substrat en verre contenant un alcali (1). Le film barrière de diffusion des ions métalliques (2) contient principalement un oxyde d'indium et/ ou un oxyde d'étain. Un substrat en verre pour un écran comprend: un substrat en verre contenant un alcali (1); un film barrière de diffusion des ions alcalins (5) formé sur une surface dudit substrat en verre contenant un alcali (1); un film barrière (2) contenant principalement un oxyde d'indium et/ ou un oxyde d'étain; un film isolant (3); et un film d'électrode (4). La résistance électrique superficielle du film isolant est maintenue dans une plage de $1,0 \times 10^6 \Omega/\square$ à $1,0 \times 10^{16} \Omega/\square$, même après le traitement de chauffage à 550°C pendant une heure.



FR 2 803 843 - A1



ARTICLE EN VERRE ET SUBSTRAT EN VERRE POUR UN ECRANDOMAINE DE L'INVENTION ET PRESENTATION DE L'ART
CONNEXE

La présente invention concerne un article en verre sur lequel un film barrière est formé, le film étant capable de présenter un excellent effet de prévention de diffusion simple ou mutuelle d'un alcali dans le verre et le métal lorsqu'un film métallique est formé sur une surface de verre contenant un alcali, et la présente invention concerne, en outre, un substrat en verre pour un écran ou panneau d'affichage.

De manière générale, un écran ou panneau d'affichage plat, tel qu'un écran à plasma (« Plasma Display Panel » PDP), un écran à effet de champ (« Field Emission Display » FED), un écran à cristaux liquides (« Liquid Crystal Display » LCD) ou un écran électroluminescent (« Electroluminescent Display » ELD), est réalisé en formant des éléments, tels que des électrodes sur deux substrats en verre et en laminant les substrats en verre. En particulier pour les substrats en verre frontaux, des électrodes transparentes, par exemple en ITO (indium-étain-oxyde) et en SnO_2 , sont employées. Des métaux, tels que l'Ag, le Cr/Cu/Cr, sont employés comme électrodes auxiliaires, en particulier pour un écran de grande surface, afin de diminuer la résistance du câblage des électrodes.

Dans un substrat en verre pour un panneau d'affichage à plasma (PDP), un substrat en verre sodocalcique (contenant de la silice de la soude et de la chaux) mis sous la forme d'une plaque d'une épaisseur de 1,5 mm à 3,5 mm ou d'une plaque de verre contenant un alcali ayant une température inférieure de recuit élevée (« high strain point ») est utilisé. Ces substrats en verre sont fabriqués en utilisant un procédé du verre flotté qui est adapté à la production de masse et à l'obtention d'une excellente planéité de la surface. Pendant le traitement, le verre flotté est exposé à une atmosphère de gaz hydrogène, de telle sorte qu'une couche de réduction d'une épaisseur de plusieurs microns soit formée sur une surface de celui-ci. On sait généralement que cette couche de réduction contient du Sn^{2+} dérivé du Sn fondu.

Dans le procédé de fabrication du panneau d'affichage à plasma, l'application d'Ag en tant qu'électrode de bus sur une surface d'un substrat en verre par l'intermédiaire d'électrodes transparentes est suivie du chauffage à une température de 550°C à 600°C pendant 20 à 60 minutes et le traitement est répété plusieurs fois.

Au cours de ce traitement de chauffage, des ions Ag^+ sont diffusés dans les électrodes transparentes et atteignent la surface du verre où l'échange ionique entre les ions Ag^+ et les ions Na^+ contenus dans le verre a lieu. Par conséquent, les ions Ag^+ migrent dans le verre

et les ions Ag^+ qui ont migré sont réduits par le Sn^{2+} présent dans la couche de réduction de telle manière que des colloïdes d'Ag sont formés. Du fait des colloïdes d'Ag, le substrat en verre est teinté en jaune.

5 Ce problème de coloration due aux colloïdes métalliques peut survenir non seulement dans le cas de la formation d'un film d'électrodes métalliques en Ag, mais également dans le cas de la formation d'un autre film d'électrodes en un métal tel que le Cu ou l'Au qui
10 diffuse facilement. Le problème de la coloration due aux colloïdes d'Ag peut survenir également dans une vitre arrière d'une automobile comportant des électrodes d'Ag sous forme de bandes pour le désembuage.

Il a été proposé que, dans le cas d'une utilisation
15 de verre contenant un alcali en tant que substrat pour un écran, un film barrière soit formé pour empêcher les ions métalliques de diffuser, empêchant de ce fait l'échange ionique entre l'alcali contenu dans le verre et l'Ag ou similaire utilisé pour les électrodes dans le cas d'un
20 panneau d'affichage à plasma et évitant ainsi la coloration du verre due aux colloïdes d'Ag, où le film barrière est réalisé en un métal, un nitrure ou un oxyde tel que du SiO_2 , du ZrO_2 , du Al_2O_3 et du TiO_2 (brevet japonais H09-245652A, brevet japonais H10-114549A, brevet
25 japonais H10-302648A, brevet japonais H11-109888A et brevet japonais H11-130471A).

Cependant, le film barrière ne peut pas offrir une efficacité suffisante pour empêcher la diffusion des ions

métalliques. En particulier, le film barrière du nitrure est oxydé au cours d'un traitement de chauffage dans un procédé de fabrication d'un écran à plasma, réduisant ainsi l'efficacité de la prévention de la diffusion des ions métalliques.

BUT ET RESUME DE L'INVENTION

Le but de la présente invention est de résoudre les problèmes mentionnés ci-dessus et de fournir un article en verre ne présentant aucun problème de coloration due aux colloïdes métalliques grâce à son excellente efficacité à empêcher la diffusion des ions métalliques, et de fournir un substrat en verre pour un écran ou affichage de qualité élevée comprenant l'article en verre mentionné ci-dessus.

L'article en verre de la présente invention comporte un substrat en verre contenant un alcali et un film barrière formé sur une surface du substrat en verre contenant un alcali pour empêcher la diffusion des ions métalliques. Le film barrière consiste principalement en un oxyde d'indium et/ou en un oxyde d'étain.

Le film barrière consistant principalement en un oxyde d'indium (In_2O_3) et/ou en un oxyde d'étain (SnO_2) présente une excellente efficacité à empêcher la diffusion des ions métalliques et peut ainsi empêcher efficacement l'élution de l'alcali contenu dans le verre et empêcher la diffusion des ions métalliques contenus

dans un film métallique formé sur la surface de la plaque de verre dans le verre.

Lorsque le film barrière est formé directement sur la plaque en verre contenant un alcali, le composé alcali
5 contenu dans le verre affecte la compacité du film barrière formé sur celle-ci, affectant ainsi l'efficacité de la prévention de la diffusion des ions métalliques.

C'est-à-dire que, lorsque le film barrière de diffusion est formé par un procédé de dépôt physique en
10 phase vapeur, tel qu'un procédé de pulvérisation, un procédé de dépôt ionique (« ion-plating ») ou un procédé d'évaporation sous vide, l'alcali diffuse sous forme de trace à partir du verre pendant la formation du film et la diffusion de l'alcali peut affecter la structure
15 cristalline du film barrière. Dans le cas d'une grande quantité d'alcali diffusé, la structure cristalline du film barrière est détériorée de sorte que le film barrière devient poreux, diminuant ainsi l'efficacité de la prévention de la diffusion des ions métalliques.

20 Lorsque le film barrière destiné à empêcher la diffusion des ions métalliques est formé par un procédé d'application, tel qu'un procédé d'impression ou un procédé sol-gel, l'opération d'application doit être suivie d'une opération de cuisson (« baking ») ou de
25 chauffage (« firing »). La structure cristalline ci-dessus du film barrière peut être détériorée pendant l'opération de cuisson ou de chauffage après l'application du matériau de barrière de diffusion.

Lorsque le film barrière est formé par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), tel qu'un procédé de dépôt chimique en phase gazeuse, le même phénomène que celui du procédé de dépôt physique en phase vapeur survient. Lorsque le film barrière est formé par le procédé de dépôt chimique en phase vapeur, le matériau source utilisé dans le procédé contient généralement du chlore, de sorte que le matériau libère le chlore pendant la formation du film et le chlore réagit avec le composé alcali contenu dans le substrat en verre de manière à déposer des composés chlorés sur le substrat en verre. Les parties où les composés chlorés sont formés ne permettent pas la formation du film barrière ci-dessus consistant principalement en un oxyde d'indium et/ou un oxyde d'étain, de sorte que le film barrière comporte des trous d'épingle. La diffusion des ions métalliques ne peut pas être empêchée au niveau de ces parties.

Par conséquent, afin d'éliminer l'effet préjudiciable dû à l'alcali contenu dans le substrat en verre, une sous-couche destinée à empêcher la diffusion des ions alcalins (ci-après, parfois appelée simplement "sous-couche") est formée au préalable sur le substrat en verre contenant un alcali. Le film barrière consistant principalement en un oxyde d'indium et/ou en un oxyde d'étain est formé sur la sous-couche, ayant de ce fait pour effet d'empêcher de manière sûre la diffusion des ions métalliques.

Dans l'article en verre de la présente invention, un film isolant est formé sur le film barrière, si nécessaire, et un film d'électrode, contenant de préférence de l'Ag, est formé, de plus, sur le film isolant.

La résistance électrique superficielle du film isolant se situe, de préférence, dans une plage de $1,0 \times 10^6 \Omega/\square$ à $1,0 \times 10^{16} \Omega/\square$. La résistance électrique superficielle du film isolant est maintenue, de préférence, dans la plage de $1,0 \times 10^6 \Omega/\square$ à $1,0 \times 10^{16} \Omega/\square$ même après l'opération de chauffage à 550°C pendant une heure, c'est-à-dire les conditions de chauffage du procédé de fabrication habituel des panneaux d'affichage ou écrans à plasma.

Le substrat en verre pour un écran de la présente invention comprend un substrat en verre contenant un alcali, une sous-couche pour empêcher la diffusion des ions alcalins formés sur une surface du substrat en verre contenant un alcali, un film barrière consistant principalement en un oxyde d'indium et/ou un oxyde d'étain pour empêcher la diffusion des ions métalliques, un film isolant et un film d'électrode. La résistance électrique superficielle du film isolant se situe dans une plage de $1,0 \times 10^6 \Omega/\square$ à $1,0 \times 10^{16} \Omega/\square$ même après l'opération de chauffage à 550°C pendant une heure. Le substrat en verre pour un écran ne présente aucune coloration due aux colloïdes métalliques grâce à l'excellente efficacité à empêcher la diffusion des ions

métalliques du film barrière, de sorte qu'une qualité significativement élevée est obtenue.

BREVE DESCRIPTION DES DESSINS

5

La figure 1 est une vue en coupe montrant un mode de réalisation de l'article en verre de la présente invention ;

la figure 2 est une vue en coupe montrant un autre mode de réalisation de l'article en verre de la présente invention ;

la figure 3 est une vue en coupe montrant encore un autre mode de réalisation de l'article en verre de la présente invention ; et

la figure 4 est une vue en coupe montrant encore un autre mode de réalisation de l'article en verre de la présente invention.

DESCRIPTION DETAILLEE DES MODES DE REALISATION

20

PREFERES

Ci-après, des modes de réalisation préférés de la présente invention vont être décrits en référence aux dessins joints.

25

Les figures 1 à 4 sont des vues en coupe montrant chacune un article en verre selon chaque mode de réalisation de la présente invention, dans lequel un film barrière 2 est formé sur un substrat en verre 1 et un film d'électrode métallique 4 est formé sur le film

barrière 2 directement (figure 1) ou, si nécessaire, par l'intermédiaire d'un film isolant 3 (figure 2). En variante, le film barrière 2 est formé sur le substrat en verre 1 par l'intermédiaire d'une sous-couche 5 et le film d'électrode métallique 4 est formé sur le film barrière 2 directement (figure 3) ou, si nécessaire, par l'intermédiaire du film isolant 3 (figure 4).

Le substrat en verre 1 est réalisé en un verre contenant un alcali. Les composants principaux du verre contenant un alcali sont les suivants :

| | |
|-------------------------|--------------------|
| SiO_2 | 50 à 73 % en masse |
| Al_2O_3 | 0 à 15 % en masse |
| R_2O | 6 à 24 % en masse |
| $\text{R}'\text{O}$ | 6 à 27 % en masse |

R_2O est la somme du Li_2O , du Na_2O et du K_2O , et $\text{R}'\text{O}$ est la somme du CaO , du MgO , du SrO et du BaO .

Le film barrière 2 consiste principalement en du In_2O_3 et/ou du SnO_2 .

Un film constitué principalement de In_2O_3 ou de SnO_2 est généralement utilisé en tant que film conducteur transparent. En particulier, un film de In_2O_3 contenant du Sn (ITO) à raison de 5 % en masse et un film de SnO_2 dopé avec du fluor ou de l'antimoine sont utilisés de préférence à cause de leur faible résistance électrique superficielle. Selon la présente invention, il n'existe aucune limitation particulière sur la concentration des

impuretés dans le film barrière 2 parce que la diffusion des ions métalliques peut être empêchée indépendamment de la valeur de la résistance électrique superficielle. Cependant, lorsque le film barrière 2 est utilisé également en tant qu'électrode, la composition mentionnée précédemment présentant une faible résistance électrique superficielle est utilisée de préférence en tant que film barrière 2. Dans le cas d'une application nécessitant une résistance électrique superficielle élevée telle qu'une vitre arrière d'une automobile et un substrat pour un écran, le film isolant 3 est, de préférence, formé sur le film barrière 2 consistant principalement en In_2O_3 et/ou SnO_2 comme montré sur la figure 2.

Le film barrière 2 n'a pas de limitation particulière quant au rapport entre la teneur en In_2O_3 et la teneur en SnO_2 .

Le film barrière 2 peut contenir principalement du SnO_2 et peut contenir en plus du Sb_2O_3 , où le rapport préférable entre ces deux constituants est $\text{SnO}_2 : \text{Sb}_2\text{O}_3 = 99,9 - 99,99 : 0,01 - 0,1$ (% en masse).

Comme pour le film barrière 2 destiné à empêcher la diffusion des ions métalliques, l'épaisseur la plus importante est préférable du point de vue de l'efficacité de la barrière de diffusion des ions métalliques. Cependant, une épaisseur trop importante ne peut pas offrir l'effet correspondant et, inversement, augmente le coût. Par conséquent, l'épaisseur du film barrière 2 est,

de préférence, dans une plage de 5 nm à 200 nm, plus particulièrement dans une plage de 50 nm à 200 nm.

La résistance électrique superficielle du film isolant 3 se situe, de préférence, dans une plage de 5 $1,0 \times 10^6 \Omega/\square$ à $1,0 \times 10^{16} \Omega/\square$. Plus particulièrement, pour un panneau d'affichage (écran) à plasma dans lequel un courant de fuite devrait être un problème important, une résistance électrique superficielle élevée supérieure à $1,0 \times 10^{15} \Omega/\square$, par exemple dans une plage de 10 $1,0 \times 10^{15} \Omega/\square$ à $1,0 \times 10^{16} \Omega/\square$ est préférable. Pour un écran à effet (émission) de champ (FED) dans lequel l'électrification du substrat devrait être un problème important, la résistance électrique superficielle se situe, de préférence, dans une plage de $1,0 \times 10^6 \Omega/\square$ à 15 $1,0 \times 10^{12} \Omega/\square$ et, de préférence encore, dans une plage comprise entre $1,0 \times 10^8 \Omega/\square$ et $1,0 \times 10^{12} \Omega/\square$.

Étant donné que le courant de fuite et/ou l'électrification du substrat devrait être un problème important lorsque le substrat en verre est utilisé en 20 tant qu'écran, les plages ci-dessus de la résistance électrique superficielle devraient être maintenues même après l'opération de chauffage à 550°C pendant une heure, c'est-à-dire qu'elles ne devraient pas varier en fonction des effets de la température pendant l'opération de 25 fabrication de l'écran, par exemple, pendant l'opération de cuisson ou de chauffage de l'électrode en Ag.

Un film isolant 3 trop épais peut présenter des problèmes de fissures et augmenter le coût, tandis qu'un film isolant 3 trop mince peut ne pas offrir une résistance électrique superficielle stable. Par
5 conséquent, l'épaisseur préférable du film isolant 3 se situe dans une plage de 25 nm à 200 nm.

Il n'existe aucune limite particulière concernant le matériau du film isolant 3. Le film isolant 3 peut être réalisé en n'importe quel matériau permettant d'obtenir
10 la résistance électrique superficielle souhaitée et il est, de préférence, constitué d'un film de résistance élevée tel que de SiO_2 , de Al_2O_3 , de TiO_2 , de TiON , de ZrON ou de ZnAlO .

Selon la présente invention, le film barrière 2 ou
15 le film isolant 3 peut être facilement formé sur le substrat en verre 1 par un procédé de dépôt physique en phase vapeur (PVD) tel qu'un procédé de pulvérisation, un procédé de dépôt ionique ou un procédé d'évaporation sous vide, un procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)
20 tel qu'un procédé de dépôt chimique en phase gazeuse, un procédé d'impression, un procédé sol-gel ou un autre procédé.

Il n'existe aucune limite particulière concernant le matériau de la sous-couche 5 formée entre le film
25 barrière 2 et le substrat en verre 1. La sous-couche 5 formée entre la couche de barrière 2 et le substrat en verre 1 peut être réalisée en n'importe quel matériau capable d'empêcher la diffusion des ions alcalins (par

exemple, Na^+ , K^+) et elle est, de préférence, formée d'un oxyde ou d'un nitrure tel que du SiO_2 , du TiO_2 , du ZnO , du Al_2O_3 , du ZrO_2 , du MgO , du SiN , du TiN ou de l' AlN . Parmi ces matériaux de la sous-couche 5, les oxydes tels que le

5 SiO_2 , le ZnO qui présentent une excellente usinabilité conviennent mieux que les autres du point de vue de l'adhérence au niveau de l'interface parce que le film barrière 2 formé sur la sous-couche 5 est constitué d'un film d'oxyde.

10 La sous-couche 5 peut être formée par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur (PVD) tel qu'un procédé de pulvérisation, un procédé de dépôt ionique ou un procédé d'évaporation sous vide, un procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) tel qu'un procédé de dépôt chimique en

15 phase gazeuse, un procédé d'impression, un procédé sol-gel ou un autre procédé. Le procédé de formation et la condition de formation devraient être sélectionnés de sorte qu'une couche mince formée du matériau mentionné précédemment présente une structure compacte. Parmi ces

20 procédés, le procédé de pulvérisation est employé de manière adéquate parce qu'il peut faciliter la formation d'un film mince présentant une structure compacte et qu'il peut trouver une large gamme d'application dans les matériaux en film. L'utilisation du même procédé pour

25 former le film barrière 2 et le film isolant 3 est avantageuse du point de vue industriel parce que l'article en verre de la présente invention peut être fabriqué au cours d'un procédé relativement court.

L'épaisseur de la sous-couche 5 peut être supérieure à 10 nm. Avec une épaisseur inférieure à 10 nm, la formation d'un film uniforme est impossible et le film formé peut être identique à des îles. De plus, 5 l'épaisseur souhaitée de la sous-couche 5 est supérieure à 10 nm pour empêcher totalement la diffusion des ions alcalins. Il n'existe aucune limite supérieure particulière concernant l'épaisseur, mais un effet suffisant en tant que sous-couche 5 peut être obtenu avec 10 une épaisseur qui ne dépasse pas 50 nm. Du point de vue industriel, l'épaisseur préférée de la sous-couche 5 se situe dans une plage de 20 nm à 30 nm.

Dans le cas de la formation du film d'électrode métallique 4 constitué d'Ag ou similaire sur le film 15 barrière 2 ou sur le film isolant 3, l'épaisseur préférée du film d'électrode métallique 4 se situe dans une plage de 3 μm à 12 μm .

EXEMPLES

20

La présente invention va être décrite concrètement avec référence aux exemples qui suivent et à des exemples comparatifs.

25

Exemple 1

Un substrat en verre sodocalcique (contenant de la silice, de la soude, et de la chaux) a été préparé en utilisant le procédé du verre flotté. Un film d' In_2O_3 a

été formé en tant que film barrière pour empêcher la diffusion des ions métalliques sur le substrat en verre sodocalcique par le procédé de pulvérisation. Le film a été formé de manière à ce qu'il présente une épaisseur
5 montrée dans le tableau 1 en utilisant une cible en In, dans une atmosphère d'argon-oxygène et à une pression de 0,4 Pa (3×10^{-3} Torr) et en mode courant continu (DC). Ensuite, une électrode en Ag d'une épaisseur de 8 μm a été formée en imprimant une pâte d'Ag sur le film d' In_2O_3
10 et en le cuisant à 550°C pendant une heure. Le degré de coloration a été observé visuellement et le résultat est montré dans le tableau 1.

Exemples 2 à 5, exemples comparatifs 1 à 3

15

Chaque film barrière montré dans le tableau 1 a été formé afin de présenter une épaisseur montrée dans le tableau 1 par le procédé de pulvérisation de la même manière que dans l'exemple 1, mais en utilisant un type
20 de cible différent et une atmosphère de formation du film différente. Ensuite, une électrode en Ag a été formée de la même manière que dans l'exemple 1. Le degré de coloration a été observé et le résultat est présenté dans le tableau 1.

25

Exemple 6

Un film barrière en SnO_2 présentant une épaisseur montrée dans le tableau 1 a été formé en chauffant un substrat en verre sodocalcique à 550°C , en soufflant un gaz composé d'un mélange de trichlorure d'étain monobutyle (MBTC), d'oxygène, d'azote et de vapeur d'eau et en utilisant le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Ensuite, une électrode en Ag a été formée de la même manière que dans l'exemple 1. Le degré de coloration a été observé et le résultat est montré dans le tableau 1.

Exemple comparatif 4

15

Un film barrière en SiO_2 présentant une épaisseur montrée dans le tableau 1 a été formé par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur de la même manière que dans l'exemple 6, mais en utilisant du monosilane à la place du MBTC et en utilisant de l'éthylène à la place de la vapeur d'eau. Ensuite, une électrode en Ag a été formée de la même manière que dans l'exemple 1. Le degré de coloration a été observé et le résultat est montré dans le tableau 1.

25

Exemples 7 à 11

Chaque sous-couche montrée dans le tableau 1 a été formée avant la formation d'un film barrière sur un substrat en verre sodocalcique tel que formé dans les exemples 1, 2, 3 et 6.

Pour les exemples 7 à 10, la sous-couche a été formée de manière à présenter une épaisseur de 20 nm par le procédé de pulvérisation en utilisant une cible d'oxyde et dans le mode radiofréquence. Pour l'exemple 11, la sous-couche a été formée de manière à présenter une épaisseur de 20 nm par le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) de manière identique à l'exemple comparatif 4.

Pour l'exemple 7, un film barrière a été formé de la même manière que dans l'exemple 1 après avoir formé la sous-couche de SiO_2 .

Pour l'exemple 8, un film barrière a été formé de la même manière que dans l'exemple 1, après avoir formé la sous-couche de TiO_2 .

Pour l'exemple 9, un film barrière a été formé de la même manière que dans l'exemple 2, après avoir formé la sous-couche de SiO_2 .

Pour l'exemple 10, un film barrière a été formé de la même manière que dans l'exemple 3, après avoir formé la sous-couche de SiO_2 .

Pour l'exemple 11, un film barrière a été formé de la même manière que dans l'exemple 6, après avoir formé la sous-couche de SiO_2 .

5 Ensuite, une électrode en Ag a été formée pour chaque exemple, respectivement, de la même manière que dans l'exemple 1. Le degré de coloration a été observé pour chaque exemple et les résultats sont montrés dans le tableau 1.

Tableau 1

| | | Exemple | | | | | | | | | | | Exemple comparatif | | | |
|---|------------------------------|--------------------------------|------------------|--|---|--|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|--|------------------|--------------------|------|---|------------------|
| Film Support | Type *1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| | Epaisseur (nm) | -- | -- | -- | -- | -- | -- | SiO ₂ | TiO ₂ | SiO ₂ | SiO ₂ | SiO ₂ | -- | -- | -- | -- |
| | Procédé de formation du film | -- | -- | -- | -- | -- | -- | pulv | pulv | pulv | pulv | CVD | -- | -- | -- | -- |
| Film Barrière De diffusion des ions métalliques | Type *1 | In ₂ O ₃ | SnO ₂ | 95% d'In ₂ O ₃ et 5% de SnO ₂ | 50% d'In ₂ O ₃ et 50% de SnO ₂ | 99,95% d'In ₂ O ₃ et 0,05% de SnO ₂ | SnO ₂ | In ₂ O ₃ | In ₂ O ₃ | SnO ₂ | 95% d'In ₂ O ₃ et 5% de SnO ₂ | SnO ₂ | SiO ₂ | TiN | 97% de ZnO et 3% d'Al ₂ O ₃ | SiO ₂ |
| | Epaisseur (nm) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 40 | 100 | 50 | 100 |
| | Procédé de formation du film | pulv | pulv | pulv | pulv | pulv | CVD | pulv | pulv | pulv | pulv | CVD | pulv | pulv | pulv | CVD |
| Degré de coloration *2 | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | Δ | x | Δ | x |

*1 : indiqué en pourcentage en masse

*2 : ● aucun

0 peu ou légèrement teinté

Δ coloré

x fortement coloré

On constate à partir du tableau 1 que les exemples selon la présente invention peuvent présenter des effets de prévention significative de la coloration due aux colloïdes d'Ag produits par la diffusion des ions d'Ag.
5 En particulier, on constate également que la sous-couche amplifie l'effet.

Comme décrit en détail, la présente invention peut proposer un article en verre ne présentant aucun problème de coloration due aux colloïdes métalliques grâce à son
10 excellente efficacité à empêcher la diffusion des ions métalliques et proposer un substrat en verre pour un écran de haute qualité comprenant l'article en verre mentionné précédemment.

Les articles en verre de la présente invention sont
15 extrêmement utiles au niveau industriel en tant que substrat pour un écran, une vitre arrière d'automobile et similaire.

6. Article en verre selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, comprenant, de plus, un film d'électrode (4) formé sur ledit film isolant (3).

7. Article en verre selon la revendication 6, dans lequel ledit film d'électrode (4) comprend de l'Ag.

8. Substrat en verre pour un écran comprenant : un substrat en verre (1) contenant un alcali ; une sous-couche (5) pour la diffusion des ions alcalins formés sur une surface dudit substrat en verre (1) contenant un alcali ; un film barrière (2) pour empêcher la diffusion des ions métalliques consistant principalement en oxyde d'indium et/ou en oxyde d'étain ; un film isolant (3); et un film d'électrode (4).

lesdits films étant formés dans l'ordre de leur énumération, et

la résistance électrique superficielle dudit film isolant (3) étant maintenue dans une plage de $1,0 \times 10^6 \Omega/\square$ à $1,0 \times 10^{16} \Omega/\square$ même après un traitement de chauffage à 550°C pendant une heure.

Fig. 1

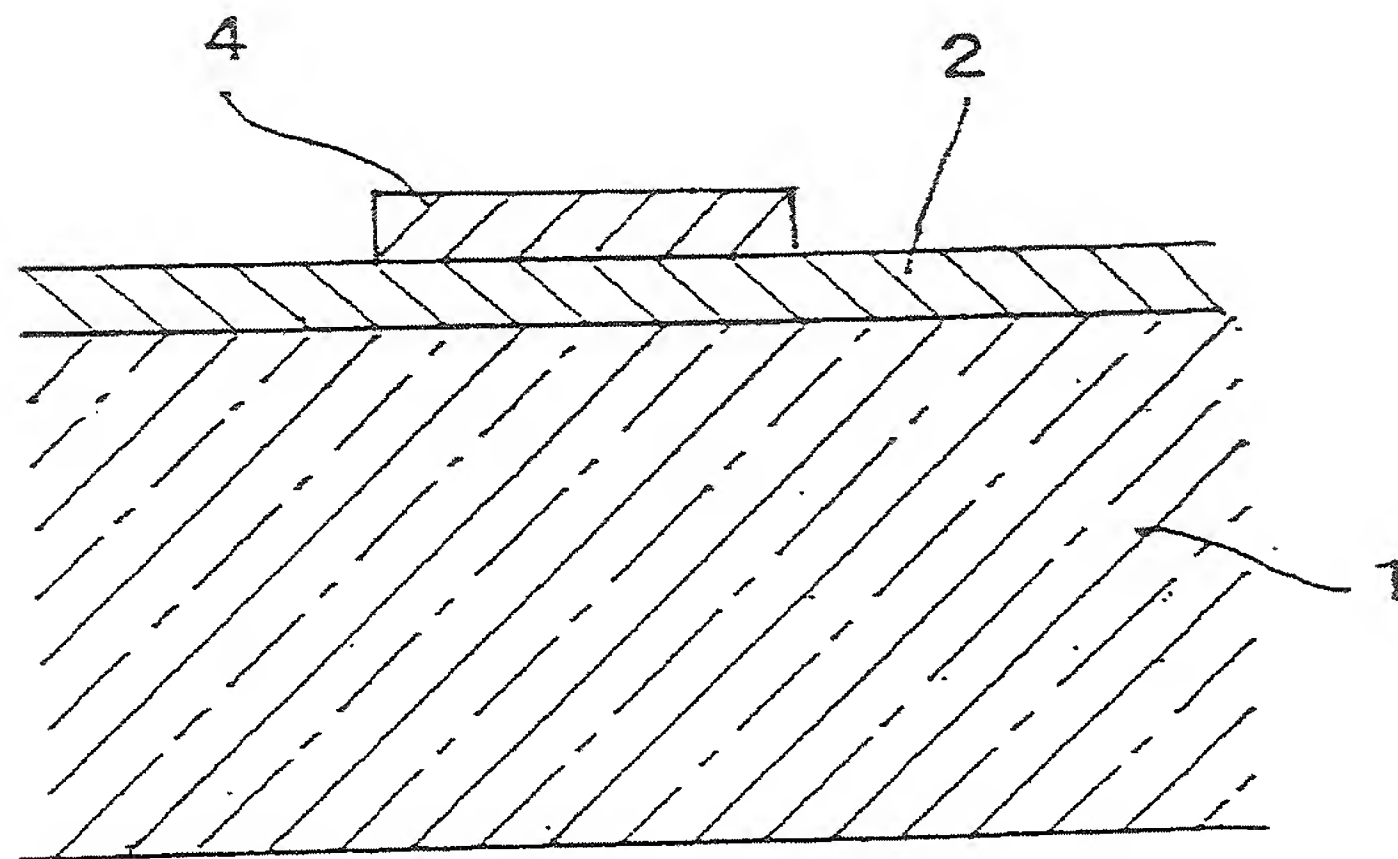


Fig. 2

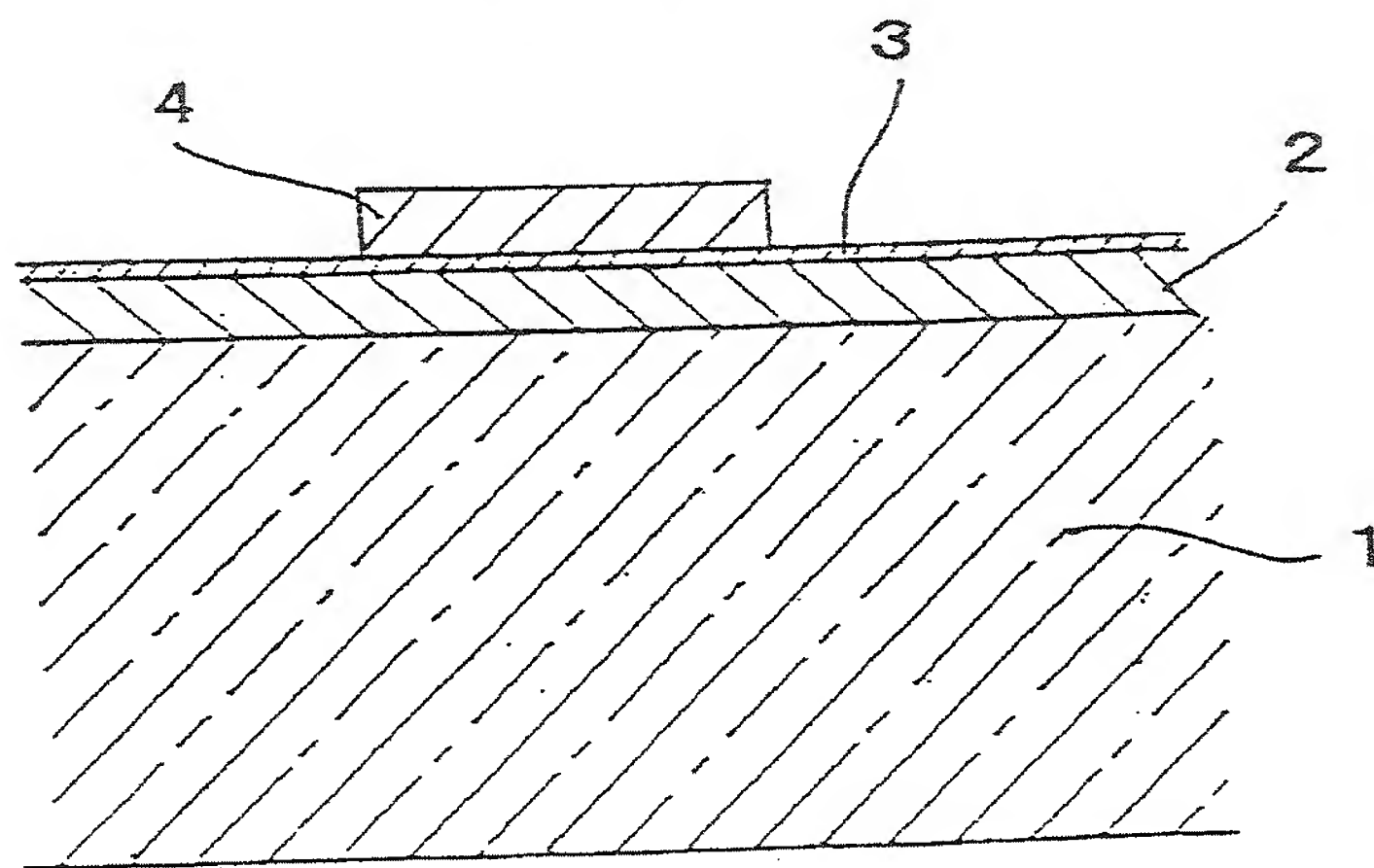


Fig. 3

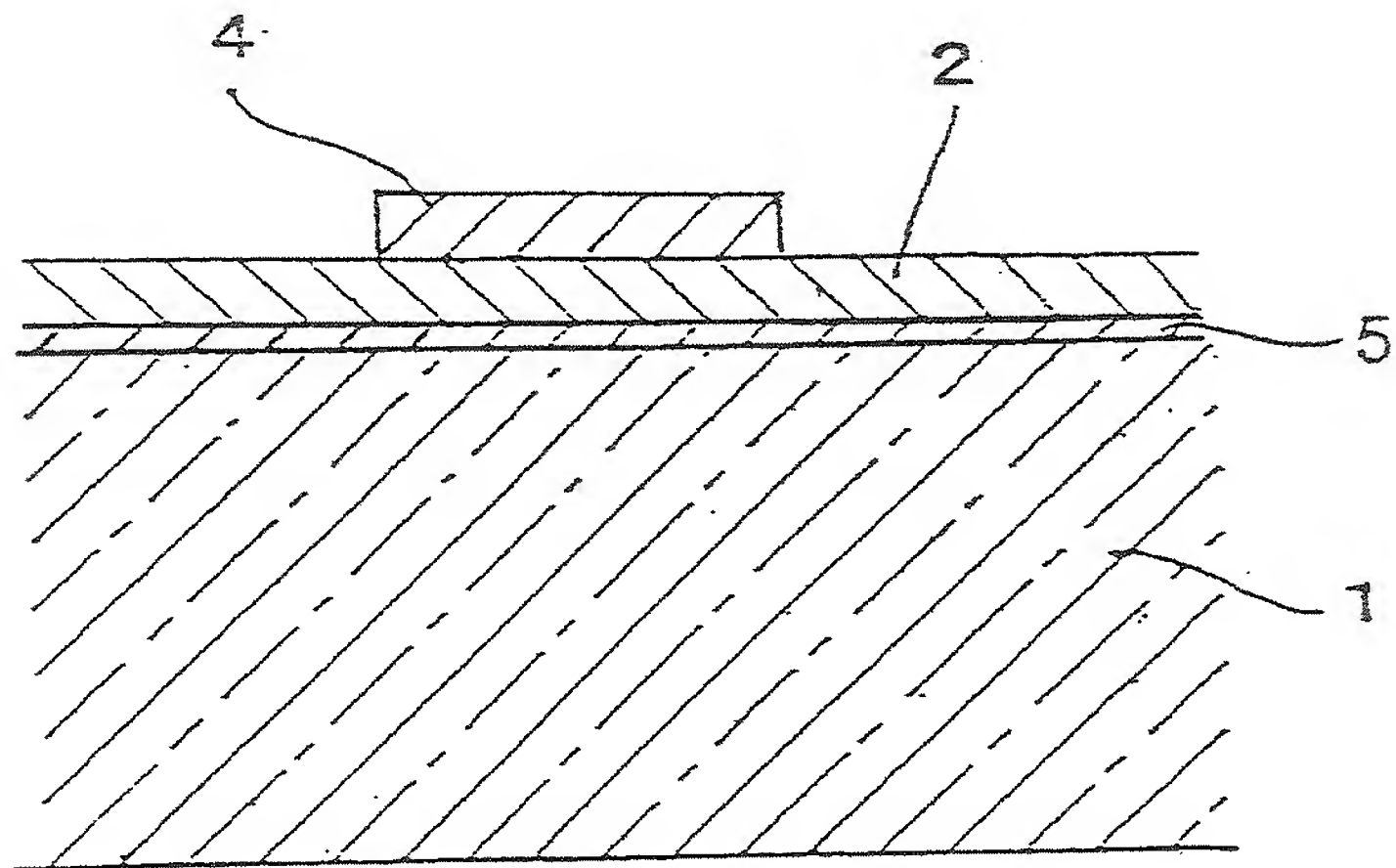


Fig. 4

